Studien über das Osmium.

Inaugural-Dissertation

zur

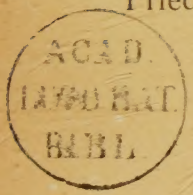
Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen



vorgelegt von

Paul Walbinger
aus Zirndorf.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Januar 1911.

Fürth i. B. 1911.
Albrecht Schröders Buchdruckerei.

139

Gedruckt mit Genehmigung
der hohen philosophischen Fakultät in Erlangen.

Dekan: Herr Prof. Dr. Noether.

Referent: Herr Prof. Dr. O. Fischer.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543505_0124

Einleitung.

In den letzten Jahren sind im chemischen Universitätslaboratorium zu Erlangen auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. A. Gutbier zahlreiche Experimentaluntersuchungen über die Platinmetalle ausgeführt worden[1]).

Als Fortsetzung dieser Studien wurde mir eine Untersuchung über das Osmium und speziell über Hexachloroosmeate aromatischer Ammoniumverbindungen übertragen. Im Folgenden will ich die Ergebnisse dieser meiner Arbeit niederlegen.

1) Vgl. A. Gutbier und Mitarbeiter: Z. anorg. Chem. **45** (1905), 166 und 243; **46** (1905), 23; Ber. **38** (1905), 2105, 2107, 2385 und 3869; **39** (1906), 616, 1292, 2716 und 4134; **40** (1907), 690; **41** (1908), 210; **42** (1909), 1437, 2205, 3905, 4239, 4243 und 4770; **43** (1910), 3228 und 3234; Sitzungsber. der phys.-med. Soz. zu Erlangen **38** (1906), 140; Z. physik. Chem. **69** (1909), 304; Z. angew. Chem. **22** (1909), 487; J. prakt. Chem. [2] **79** (1909), 235 und 457; Z. anal. Chem. **48** (1909), 555; **49** (1910), 288 und 492. S. ferner die Dissertationen von K. Trenkner (1905); Fr. Ransohoff (1905), A. Krell (1906); H. Zwicker (1906); M. Woernle (1907); A. Hüttlinger (1907); P. Haas (1908); H. Gebhardt (1908); H. Dittmar (1909); K. Renz (1909); F. Falco (1909); K. Maisch (1909); Fr. Lindner (1909); G. A. Leuchs (1909); Fr. Bauriedel (1910); C. J. Obermaier (1910); M. Rieß (1910).

Das mir übergebene Ausgangsmaterial setzte sich zusammen aus 30 g chemisch reinem Osmium, das von der Firma W. C. Heraeus in Hanau für Herrn Professor Dr. A. Gutbier besonders hergestellt und nach geheim zu haltendem Verfahren gereinigt war, und aus einer größeren Menge von Metall, das schon zur Darstellung anorganischer und organischer Hexachloroosmeate gedient hatte.

Dieses letztere Metall war von meinem Vorgänger laut mir gewordener Mitteilung so regeneriert worden, daß man die nicht mehr zu verwendende Lösung auf dem Wasserbade nahezu zur Trockne eindampfte, den Rückstand in kleinen Portionen in einen Rosetiegel füllte und vorsichtig im Wasserstoffstrom erhitzte, um möglichst geringen Verlust an kostbarem Metall zu erleiden. Das Material wurde dann unter Einleiten von sauerstoffreiem Kohlendioxyd der Abkühlung überlassen, auf einem Filter bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und schließlich im Exsikkator getrocknet.

Folgende Beobachtungen zeigten aber, daß dieses Metall im Gegensatze zu dem neu von W. C. Heraeus gelieferten, eine Verunreinigung, — wie hier gleich erwähnt sein möge, Kohlenstoff, von den organischen Verbindungen herrührend — enthielt, die der Weiterverarbeitung große Schwierigkeiten entgegenstellte. Während sich nämlich das von Heraeus bezogene Material nach der unten beschriebenen Methode ohne weiteres aufschließen ließ, kam ich nach langwierigen Versuchen mit dem regenerierten Material zu der

Erkenntnis, daß dieses zum Aufschluß absolut nicht geeignet war; selbst dann nicht, wenn das Verhältnis von Osmium zu Natriumchlorid in weiten Grenzen geändert wurde. Unter allen Umständen blieb bei weitem der größte Teil des Materials beim Erhitzen mit Natriumchlorid im Chlorstrome unverändert, und die ganze Masse sinterte nur an wenigen Stellen zusammen, selbst wenn die Temperatur bis zum Weichwerden des Glases gesteigert wurde. Ein relativ geringer Anteil des Osmiums verflüchtigte sich in die Vorlage als Chlorid, das durch den in der Vorlage sich befindenden Alkohol zurückgehalten wurde. Auf Zusatz von Ammoniumchlorid färbte sich die alkoholische Lösung rot und schied augenblicklich einen Niederschlag von Ammoniumhexachloroosmeat aus. Doch war die gewonnene Menge zu gering, als daß man damit Versuche in größerem Maßstabe hätte ausführen können.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem von K. Maisch[1]) beobachteten. Er gibt an, daß es ihm, als er es in mehreren Fällen mit durch Kohlenstoff verunreinigtem Material zu tun hatte, nicht möglich gewesen sei, auch nur einigermaßen Erfolg beim Aufschluß zu erzielen.

Alle diese Tatsachen wiesen auf die Unzulänglichkeit des mir übergebenen Materials hin; ich mußte nun also einen Weg suchen und finden, um aus dem kohlenstoffhaltigen Metall chemisch reines Osmium darzustellen.

1) l. c.

I. Darstellung von chemisch reinem Osmium aus Osmiumrückständen.

Vor einigen Jahren hat G. v. Knorre[1]) zur Bestimmung des Kohlenstoffs neben Osmium in osmiumhaltigen Kohlenfäden ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Verbrennung beider Elemente im Sauerstoffstrome beruht; dabei werden Osmiumtetroxyd und Kohlendioxyd gebildet. Ersteres wird durch Ferrosulfatlösung zurückgehalten, letzteres im Kaliapparat absorbiert. Für meine Zwecke kam es natürlich nur darauf an, das Osmium quantitativ aus dem Tetroxyd zu gewinnen, aber es war mir nicht sympathisch, die Reduktion mittels Ferrosulfat zu bewerkstelligen, da ich unbedingt verhüten wollte, daß mein Material mit der Lösung eines fremden Metalls in Berührung kam. Die bekannte Arbeit von C. Paal und Conrad Amberger[2]) kam mir hier zu Hilfe.

Die genannten Forscher haben eine größere Reihe von Versuchen über die quantitative Bestimmung des Osmiums im Osmiumtetroxyd angestellt und dabei gefunden, daß, wenn man die Verbrennungsprodukte in wässerig-alkoholischer Kalilauge oder auch in Alkohol auffängt, Kaliumosmiat bzw. Osmiumtetrahydroxyd $[Os(OH)_4]$ entsteht. Bei der Ausführung ihrer Analysen erhitzten sie die Substanz in Porzellanschiffchen in einer Verbrennungsröhre unter Durchleiten von Sauerstoff. Das eine Ende des Rohrs war nach ab-

1) Z. angew. Chem. 15 (1902), 393.
2) Ber. 40 (1907), 1392 und 1395.

wärts gebogen und zu einer engen Röhre ausgezogen, die mit zwei U-förmigen Kugelröhren in Verbindung stand. Das ausgezogene Ende des Verbrennungsrohrs muß weit in das erste U-Rohr bis etwas unter die Oberfläche der Absorptionsflüssigkeit reichen, damit die Dämpfe des Tetroxyds nicht mit dem Korkstopfen in Berührung kommen, da sonst leicht Reduktion zu metallischem Osmium eintreten würde[1]).

Durch vorsichtiges Erhitzen bei entsprechender Sauerstoffzufuhr gelingt es leicht, die organische Substanz vollständig zu Kohlendioxyd zu verbrennen. Nachdem das Osmiumtetroxyd vollständig in die U-Röhre übergetrieben ist, wird die Absorptionsflüssigkeit schwach erwärmt. Als Absorptions- bzw. Reduktionsflüssigkeit kann man, wie die Versuche von Paal und Amberger beweisen, verschiedene Mittel anwenden.

Legt man verdünnte, alkoholhaltige Kalilauge vor, so findet sich das Osmium in Kaliumosmiat umgewandelt, verwendet man Alkohol, so fällt das Osmiumtetrahydroxyd aus. Letzteres wird dann durch Erhitzen im Kohlendioxydstrome entwässert und im Wasserstoffstrome lange Zeit geglüht, wodurch man metallisches Osmium erhält. Aus der Kaliumosmiatlösung kann man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff Osmium als Disulfid fällen, das durch stundenlanges Glühen im Wasserstoffstrome als schwefelfreies Metall erhalten werden kann.

Dies wären also zwei Wege, die zum gewünschten Ziele führen müßten. Paal und Amberger arbeiteten nun eine Anzahl von Methoden aus, die gestatten, das Osmiumtetroxyd, wie man es durch Erhitzen von Osmium im Sauerstoffstrome erhält, quantitativ in elementares Osmium überzuführen. Hierbei wurde ein

1) Vgl. Fremy, Ann. Chim. Phys. [3] 44, 389.

großer Vorteil erreicht, der darin besteht, daß man die Zwischenstufe, das Kaliumosmiat, ausschalten durfte: ein Verfahren, das den Gang zur Gewinnung von reinem Osmium außerordentlich verkürzt, da das Auswaschen der stets Kalilauge absorbierenden Fällungen viel Zeit in Anspruch nimmt. Zur Abscheidung des Metalls aus dem Tetroxyd eignen sich vier Methoden.

Erste Methode.

Sie besteht darin, daß man das Tetroxyd in Alkohol löst, Ammoniumchlorid und verdünntes Ammoniak zugibt, auf dem Wasserbade zur Trockene bringt und den Rückstand im schwer schmelzbaren Glase durch vorsichtiges Erhitzen im Wasserstoffstrome zersetzt und das zurückbleibende Osmium glüht.

Nach dieser Methode beobachteten Paal und Amberger Verluste von etwa 1,5 %, wahrscheinlich dadurch hervorgerufen, daß beim Verflüchtigen des Ammoniumchlorids etwas Osmium mechanisch mit fortgerissen wurde.

Zweite Methode.

Osmiumtetroxyd wird von Alkohol leicht gelöst und beim Erwärmen der Lösung verschwindet der charakteristische Geruch des Tetroxyds. Ist Formaldehyd zugegeben worden, so wird beim Erwärmen die Mischung immer dunkler und zuletzt schwarzblau. Das Reduktionsprodukt ist in der alkoholisch-wässrigen Flüssigkeit kolloid gelöst; aber beim Erhitzen fällt ein flockiger Niederschlag aus, der zwar nicht elementares Osmium, sondern ein Oxydhydrat darstellt, $Os(OH)_4$. Um dies in Metall überzuführen, wird die Fällung im Asbestfilterrohr mittels Saugpumpe abfiltriert, durch Erhitzen im Kohlensäurestrom entwässert und das zurückbleibende metallische Osmium im Wasserstoffstrome geglüht.

Dritte Methode.

Sie beruht auf der Reduktion des Osmiumtetroxyds durch Alkohol allein, also ohne Zusatz von Aldehyd. Hierbei ergibt sich dasselbe Produkt, $Os(OH)_4$, das auf die gleiche Weise zur Gewinnung von metallischem Osmium verarbeitet wird, wie nach dem zweiten Verfahren.

Vierte Methode.

Durch Auflösen des Tetroxyds in Alkohol unter Anwesenheit von Hydrazinhydrat tritt augenblicklich Reduktion ein, derart, daß ein blauschwarzer Niederschlag entsteht. Die überstehende Flüssigkeit wird nach einiger Zeit farblos. Durch Erwärmen wird die Abscheidung ein wenig beschleunigt. Die Untersuchung eines mit Hydrazinhydrat erhaltenen schwarzbraunen Reduktionsprodukts zeigte, daß es nicht elementares Osmium ist, sondern daß es eine beträchtliche Menge gebundenen Sauerstoff enthält.

Die Substanz wurde in der Weise analysiert, daß sie durch Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 230° entwässert wurde und durch Erhitzen im Wasserstoffstrome zu Metall reduziert wurde. Gleichzeitig wurde die entstandene Menge Reduktionswasser bestimmt. Der Prozentgehalt entspricht fast theoretisch der Zusammensetzung OsO, welches 7,73% Sauerstoff enthält (7,74% gef.). Doch kann diese Übereinstimmung auch rein zufällig sein und in dem Produkt auch ein Gemisch von Osmium mit einigen seiner höheren Oxyde vorliegen.

Ich benutzte zur Reindarstellung meines Metalls das letzte Verfahren und führte es in demselben Apparat, den ich zum Aufschließen benützte und den ich später noch ausführlich beschreiben werde, in der

Weise aus, daß mir zwei mit Alkohol und Hydrazinsulfat beschickte Gefäße als Vorlagen dienten. Wegen der leichten Reduzierbarkeit des Osmiumtetroxyds wurden alle Verbindungen eingeschliffen. Alle Schliffe müssen gut ineinander passen, damit ja kein Tetroxyd, das wohl einer der schädlichsten Stoffe für die Gesundheit des Menschen ist und besonders die Augen schädigt, in die Luft gelangt. Verschiedene Male konnte ich mich beim Auseinandernehmen des Apparats von dem unangenehmen, äußerst durchdringenden Geruch und der Giftigkeit des Tetroxyds überzeugen. Als wirksamstes Gegenmittel empfiehlt Claus[1]) die Einatmung von Schwefelwasserstoff.

Ich brachte zwei bzw. drei mit dem Kohlenstoff enthaltenden Osmiummaterial gefüllte Schiffchen aus Meißner Porzellan in die Verbrennungsröhre, leitete einen gut getrockneten, langsamen Sauerstoffstrom durch, den ein Sauerstoffgasometer lieferte, und erhitzte vorsichtig. Zuerst wurde nur mit dem Mikrobrenner gearbeitet; erst nachdem nahezu das gesamte Osmium verflüchtigt war, bediente man sich eines mit Schwalbenschwanz versehenen Teclubrenners.

Es bedurfte nur kurzen Erhitzens, um den größten Teil des Osmiums als Tetroxyd zu verflüchtigen, das dann in den mit Alkohol und Hydrazinsulfat beschickten Vorlagen reduziert wurde. Hierbei schied sich ein schwärzlich-brauner Niederschlag aus. Dieser wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, bei 230° im sauerstoffreien Kohlendioxydstrome entwässert und im Wasserstoffstrome geglüht. Man tut gut, nahe an dem kälteren Ende der Röhre mit der kleinen Flamme eines Mikrobrenners zu erwärmen. Es kommen sonst die farblosen Nadeln des Tetroxyds zum Vorschein, was beim Arbeiten nach obiger Vorschrift

1) Bull. Acad. Pétersb. **6**, 285; Ann. **63**, 355.

vermieden wird. Das sublimierte Osmiumtetroxyd schmilzt schon unter 100° zu einer Flüssigkeit, was ebenfalls vermieden werden muß, da sonst ein Zerspringen der Röhre herbeigeführt werden kann.

Durch eine mit zwei Glashähnen versehene Gabelröhre konnten, nachdem man mit dem Erhitzen im Sauerstoffstrome aufgehört hatte, durch einen Luftstrom die letzten Anteile des Tetroxyds in die Vorlage getrieben werden. Man ließ im Luftstrome erkalten, und es zeigte sich dann in den Schiffchen als Rückstand ein oft schwarz bis rotbraunes Produkt, wahrscheinlich ein Gemisch von mehreren niederen Oxyden (die Analysen sprechen wenigstens dafür). Dieses Oxydgemisch wurde dann im Wasserstoffstrome reduziert und metallisches Osmium erhalten, das nach längerem Glühen im Wasserstoffstrome bei dem Aufschlusse eine relativ sehr gute Ausbeute ergab. Der gesamte Kohlenstoff war als Kohlendioxyd mit dem Tetroxyd entwichen.

Auf diese Weise wurden 83 g Kohlenstoff enthaltende Substanz zur Reinigung verarbeitet, und hierbei wurden 15 g chemisch reines Osmium erhalten.

Daß sämtliche zur Verwendung gelangende Gasarten auf das sorgfältigste gereinigt worden waren, braucht wohl kaum besonders erwähnt zu werden. Die Reinigungsmethoden waren die, deren man sich im Erlanger Laboratorium bei den Atomgewichtsbestimmungen bedient. Ich kann daher auf die diesbezüglichen Arbeiten verweisen.

Wie oben erwähnt, war das von mir regenerierte Osmium zum Aufschlusse in hohem Maße geeignet. Der Aufschluß ging schneller vor sich und lieferte eine bessere Ausbeute, als der mit dem von Heraeus bezogenen Material. Während bei dem letzteren die Menge der flüchtigen Produkte bedeutend war, konnte

ich bei ersterem das Gegenteil konstatieren. Auch die Menge des unaufgeschlossenen Teils war bei der von mir dargestellten Substanz im Vergleich mit dem gelieferten Produkt gering. Alles das ist darauf zurückzuführen, daß man bei der von mir benutzten Methode beim Reinigen besonders fein verteiltes Osmium erhält; dafür spricht schon sein voluminöses und pulverförmiges Aussehen.

Wenn man solch fein verteiltes Material zur Verfügung hat, tritt beim Erhitzen fast momentan Schmelzung der ganzen mit Natriumchlorid gemischten Masse ein, während man bei Osmium, wie es gewöhnlich geliefert wird, oft eine halbe Stunde und länger zu erhitzen hat, ehe die Reaktion überhaupt nur beginnt.

Anführen möchte ich noch am Schluß, daß in der chemischen Literatur, so weit sie mir wenigstens zur Verfügung stand, nichts über die Verarbeitung von Osmiumrückständen zu finden war. Nur auf eine Arbeit von Gulewitsch[1]) wurde ich aufmerksam, die sich zwar mit der Verarbeitung von kohlenstoffhaltigen Rückständen befaßt, aber nicht reines, metallisches Osmium daraus darzustellen lehrt, sondern nur auf einen brauchbaren, kurzen Weg zur Gewinnung und Reindarstellung des Osmiumtetroxyds hinweist, das ja bekanntlich in der histologischen Technik eine große Rolle spielt.

II. Hexachloroosmeate aromatischer Ammoniumverbindungen.

Die Verbindungen des Osmiums sind, wie das wohl in Anbetracht der Seltenheit und Kostbarkeit des Metalls ganz natürlich erscheint, im Vergleich zu denen der anderen Platinmetalle noch verhältnismäßig

1) Z. anorg. Chem. 5, 126.

mangelhaft untersucht worden. Das Studium der Osmiumverbindungen aber ist durch den metalloiden Charakter des Metalls außerordentlich erschwert.

Die sehr sorgfältigen Untersuchungen von Claus und Jacoby[1]) behandelten namentlich die Oxyde und die Halogenverbindungen des Elements, sowie die bisher noch nicht sehr gut charakterisierten Ammoniumbasen.

Dargestellt sind bisher folgende Hexachloroosmeate:

a) von den Alkalien: das Ammonium-, Kalium-, Natriumsalz;
b) von den aliphatischen Ammoniumverbindungen: Monomethyl- und Monoäthylammoniumhexachloroosmeat.

Über die Darstellungsweise sei kurz folgendes angegeben:

Das Ammoniumhexachloroosmeat, $(NH_4)_2\,OsCl_6$, wurde zuerst von Claus und Jacoby[2]) gewonnen. Sie setzten die Lösung von Natriumhexachloroosmeat mit Ammoniumchlorid um und erhielten sofort einen rotbraunen Niederschlag. Durch langsames Abdampfen der Mutterlauge wurde dieses Salz in schwarzbraunen Oktaedern kristallisiert erhalten.

Fremy[3]) schmilzt Osmiumiridium in Tiegeln mit Kaliumnitrat zusammen, gießt die Schmelze auf ein Eisenblech aus, zerkleinert sie nach dem Erstarren und destilliert mit Salpetersäure. Den Rückstand löst er in Salzsäure, gibt Ammoniumchlorid hinzu, wobei die Ammoniumhexachlorosalze von Iridium und Osmium ausfallen. Bei der Behandlung mit schwefliger Säure geht das Irideat in das leicht lösliche Iridiat

1) Bull. Acad. Pétersb. **6**, 145.
2) Bull. Acad. Pétersb. **6**, 106.
3) Compt. rend. **18**, 144.

über, während der Niederschlag von Ammoniumhexachloroosmeat unverändert bleibt.

Das Kaliumsalz, K_2OsCl_6, wurde zuerst von Berzelius[1]) hergestellt. Er erhitzte gleiche Teile von gepulvertem Osmium und Kaliumchlorid, die beide innigst gemengt waren, bis zum Beginn des Glühens im Chlorstrome und zog mit gekühltem Wasser das überschüssige Kaliumchlorid aus. Der Rückstand wurde dann in heißem Wasser gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Seubert[2]) stellt sich durch Erhitzen von gleichen Teilen Osmium und Natriumchlorid im Chlorstrome Natriumhexachloroosmeat dar und fügt zu dessen konzentrierter Lösung eine Lösung von Kaliumchlorid in 50%igen Alkohol hinzu. Hiebei erhält er einen zinnoberroten Niederschlag des Kaliumsalzes.

Claus und Jacoby[3]) dampften eine mit Kaliumchlorid und Alkohol versetzte Osmiumtetroxyd-Lösung ab. Dabei erhielten sie Kaliumhexachloroosmeat in Form von dunkelbraunen, regelmäßigen Oktaedern.

Natriumhexachloroosmeat, $Na_2OsCl_6, 2H_2O$, wurde zum ersten Male von Claus und Jacoby[4]) durch Erhitzen eines Gemenges von Osmiumoxysulfid mit fein gepulvertem Natriumchlorid im feuchten Chlorstrome bis zum beginnenden Glühen erhalten.

Schließt man nach der Wöhler'schen Methode auf, so erhält man und zwar durch Glühen eines innigen Gemenges von gleichen Gewichtsteilen fein gepulvertem Osmium und Natriumchlorid im getrockneten Chlorstrome Natriumhexachloroosmeat.

1) Pogg. **13**, 530.
2) Ann. **261**, 257.
3) Bull. Acad. Pétersb. **6**, 152.
4) N. Bull. Acad. Pétersb. **6**, 163, 167.

Claus und Jacoby verwenden, um zum gleichen Produkte zu gelangen, wie oben erwähnt, einen feuchten Chlorstrom.

Nahezu rein erhält man das Natriumsalz nach einer von A. Rosenheim und E. Sasserath[1]) angegebenen Methode. Durch Erhitzen von sogenanntem schwefligosmiumsauren Natrium im gut getrockneten Salzsäurestrome gewannen sie ein schwarzes Produkt, das sich an der Luft bald ziegelrot färbte und nach den Ergebnissen der Analyse $Na_2OsCl_6,2H_2O$ war. Durch Erhitzen von schwefligosmiumsaurem Natrium mit rauchender Salzsäure (D. 1.19) gewannen sie noch reineres Natriumhexachloroosmeat in sehr guter Ausbeute. Unter Schwefeldioxydentwicklung löst sich das Salz auf und in der siedenden Lösung scheidet sich Natriumchlorid aus. Aus dem auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampften Rückstand wird das Salz mit Alkohol extrahiert; man erhält durch Verdunsten der Lösung orangefarbene Krystalle.

Von organischen Salzen erhielt L. Wintrebert[2]) das Monomethyl- und Monoäthylamoniumhexachloroosmeat durch Kochen von konzentrierter Salzsäure mit einer Lösung von Monomethyl- bzw. Monoäthylammonium-Osmyloxalat.

A. Gutbier und K. Maisch stellten ferner eine Reihe von Hexachloroosmeaten im Erlanger Laboratorium neu dar.

Von den Alkalien erhielten sie die Salze des Caesiums und Rubidiums. Außerdem stellten sie die Hexachloroosmeate von Dimethyl-, Trimethyl-, Diäthyl-, Triäthyl-, Normalpropyl-, Isopropyl-, Dipro-

1) Z. anorg. Chem. 21, 132, 133.
2) Ann. Chim. Phys. [7] 28 (1903), 15, 144.

pyl-, Normalbutyl-, Isobutylammonium, Äthylen- und Propylendiammonium aus Natriumhexachloroosmeat und den Chloriden der entsprechenden Ammoniumverbindungen dar.

Ich bereitete mir Natriumhexachloroosmeat, indem ich Natriumchlorid, gemengt mit den gleichen Mengen Osmium im gutgetrockneten Chlorstrome, aufschloß. Von mir wurden folgende Hexachloroosmeate durch Umsetzung von Natriumhexachloroosmeat mit den entsprechenden organischen Chloriden erhalten:

Das Anilinium-, Methylanilinium-, ortho-, meta-, para-Toluidinium-, (1, 2, 4,) Xylidinium-, (1, 3, 4) Xylidinium-, (1, 4, 5) Xylidinium-, Pyridinium-, α-Picolinium-, Chinolinium-, α- und β-Naphtylammonium- und Benzylammoniumhexachloroosmeat.

Experimenteller Teil.

I. Aufschließen von Osmium.

Das Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen bildete Natriumhexachloroosmeat. Wie schon angeführt, erhält Wöhler das Salz durch Leiten eines feuchten Chlorstroms über ein glühendes Gemenge von Osmium und Natriumchlorid. Hierbei entsteht aber ein beträchtliches Sublimat von Tetroxyd und Osmiumchloriden, was von vornherein vermieden werden muß.

Seubert[1]) verfährt im Prinzip genau so, nur wendet er im Gegensatz zu Wöhler einen gut getrockneten Chlorstrom an. Er erhält nach dem Glühen ein schwarzes Produkt, das mit dem Natriumchlorid verunreinigt ist. Nach den Angaben Seuberts erlangt man eine gute Ausbeute, wenn man das Gemisch unmittelbar vor der Aufschließung längere Zeit im Wasserstoffstrome erhitzt. Hierbei bildet sich dann beim Glühen im Chlorstrome nur wenig Sublimat von Chloriden, und der vorgelegte Alkohol gibt auf Zusatz von Salmiaklösung einen nur unerheblichen Niederschlag von Ammoniumhexachloroosmeat. Die Menge der flüchtigen Produkte, vor allem des Tetroxyds, wird viel größer, wenn man Osmium verwendet, das schon länger an der Luft gelegen hat. Am leichtesten und zugleich vollkommensten erfolgt die Aufschließung mittels fein gepulvertem Natriumchlorid. Man muß ferner für einen ausreichenden Chlorstrom sorgen,

1) Ann. 2, 61, 252.

weil sonst beim Erhitzen auf Rotglut Luft eingesaugt wird, was dann die Bildung von flüchtigem Osmiumtetroxyd und Oxychloriden zur Folge hat. Man hält längere Zeit auf Rotglut.

Nach Beendigung des Versuchs findet sich in dem Schiffchen eine zusammengesinterte, oft geschmolzene Masse vor, die in der Hitze fast schwarz erscheint; beim Liegen an feuchter Luft oder beim Behauchen wird sie infolge der Aufnahme von Kristallwasser hellmennigrot.

Die Aufschließung läßt sich auch bewerkstelligen nach einer von Bunsen angegebenen Methode; man schmilzt mit Zink und glüht hierauf das Metallpulver mit Baryumchlorid im feuchten Chlorstrome.

Ich verfuhr im wesentlichen nach der von Wöhler angegebenen, von Seubert modifizierten Methode wie folgt:

Das von der Firma Heraeus gelieferte Osmium, das ein schwammiges, bläulichgraues Aussehen hatte, mischte ich mit dem gleichen Gewichtsteil fein pulverisiertem, getrockneten Natriumchlorid aufs innigste und ließ unter Erhitzen auf die im Porzellanschiffchen sich befindende Substanz in der Verbrennungsröhre meines Apparats einen gut getrockneten Chlorstrom einwirken.

Das Chlor wurde in einem Kipp'schen Apparat aus Chlorkalk und Salzsäure entwickelt, passierte dann zwei Reinigungsgefäße mit konzentrierter Schwefelsäure und strich in der Verbrennungsröhre, die aus schwerschmelzbarem Glase bestand und eine Länge von 80 cm hatte, über das Gemisch. Als Vorlagen dienten zwei zum Teil mit Alkohol gefüllte Flaschen. Der Alkohol hatte den Zweck, die flüchtigen Produkte, wie das Tetroxyd und die Chloride zu absorbieren. Das überschüssige Chlor wurde durch ein Ableitungs-

rohr ins Freie geleitet. Alle Verbindungen waren eingeschliffen, was sich als sehr gut erwies, um sich vor den schädlichen Wirkungen des Chlors zu schützen und vor allem der Luft möglichst wenig Zutritt zu gewähren. Letztere würde nämlich bewirken, daß ein großer Teil des Metalls als Tetroxyd in die Vorlage übergeht.

Das Arbeiten mit den vielen Schliffen erfordert allerdings ganz besondere Vorsicht.

Erhitzt man das Gemisch, so färbt sich der vorher graue Inhalt der Schiffchen bald braun, grau und schwarz. An den Wandungen der Verbrennungsröhre setzt sich ein rostfarbenes, braunes und chromgrünartiges bis ins schwarze übergehendes Sublimat ab, ein Gemisch von niederen und höheren Chloriden, die immer dann alle gleichzeitig entstehen, wenn eben Osmium im Chlorstrom erhitzt wird. Im vorderen kälteren Teile der Röhre konnte ich hie und da die farblosen Nadeln des Osmiumtetroxyds beobachten, was erkennen läßt, daß entweder der Chlorstrom nicht trocken genug war, oder daß etwas Luft eingesogen wurde. Erhitzte ich längere Zeit auf Rotglut, so erfolgte allmählich ein Zusammensintern des Inhalts der Schiffchen. Wie schon an früherer Stelle dargetan, war der Verlauf dieses Aufschließens schneller und gab bessere Ausbeute bei dem von mir aus Tetroxyd hergestellten Osmium, als bei dem Produkt von Heraeus. Ich brauchte nur auf Rotglut zu erhitzen und die ganze Masse war momentan zusammengesintert. Das Erglühen der Substanz, wie es Seubert beim Eintritt der Reaktion beschreibt, konnte ich nicht beobachten. Wenn man eine möglichst gute Ausbeute erzielen will, so muß man verschiedene Vorschriften beachten.

Vor allem muß das Material vollkommen rein sein, möglichst fein verteilt und eine innigste Mischung von

Natriumchlorid und Osmium im Verhältnis 1 : 1. Der Chlorstrom muß gut getrocknet sein, ebenso müssen die Schliffe gut ineinander passen, um die Entstehung von Sublimationsprodukten zu vermeiden, besonders des Osmiumtetroxyds. Einem Zerspringen der auf Rotglut erhitzten Verbrennungsröhre kann man vorbeugen, wenn man die Röhre mit der leuchtenden Flamme eines Mikrobrenners berußt, da dann die Abkühlung nicht so plötzlich erfolgen kann.

Die Schiffchen sind nach dem Erkalten von einer schwarzbraunen, fast schwarzen Masse erfüllt, die teils nur zusammengesintert, teils aber geschmolzen war. An der Luft nahm sie sofort eine mennigrote Färbung an und wurde voluminöser. Man löste in konzentrierter Salzsäure und filtrierte den unaufgeschlossenen Teil ab. Löst man das Produkt in Wasser, so ist die Lösung in konzentriertem Zustande rotgelb, in verdünnter Lösung hellgelb mit einem Stich ins Grünliche. Die wässrige Lösung zersetzt sich aber sehr leicht unter Trübung. Dasselbe findet beim Erwärmen der Lösung statt. Deshalb wandte ich zum Lösen des Schmelzprodukts Salzsäure an. Diese salzsaure Lösung erwies sich als vollkommen beständig. Man kann selbst nach monatelangem Aufbewahren keine Veränderung wahrnehmen. Die Lösung ist sogar bei Siedehitze sehr beständig.

Da die Lösung von Natriumhexachloroosmeat immer überschüssiges Natriumchlorid enthielt, mußte ich sie reinigen. Man kann dies auf zweierlei Wegen erreichen. Entweder leitet man einen lebhaften Strom von Salzsäuregas unter Kühlung in die Lösung ein oder man erhitzt mit einem großem Überschuß an konzentrierter Salzsäure. In beiden Fällen scheidet sich Natriumchlorid aus, das gleichzeitig einen Teil

des Chlorosalzes mit einschließt. Deshalb ist es vorteilhaft, wenn man dieses Material beim Aufschließen wieder benützt.

Die Lösung wurde dann über Glaswolle abfiltriert und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Durch Verdunstenlassen der Lösung im evakuierten Exsikkator erhält man prächtig ausgebildete, orangerote, lange, rhombische Prismen, die sich leicht in Wasser lösen.

Aus dem beim Aufschließen in der ersten Vorlage befindlicheu Alkohol wird auf Zusatz von Ammoniumchlorid eine beträchtliche Menge von Ammoniumhexachloroosmeat erhalten.

Fast das gesamte Osmium kann man aus dem an den Wandungen der Röhre niedergeschlagenen Sublimat wiedergewinnen, wenn man die Röhre mit Wasser ausspült und irgend ein Reduktionsmittel hinzugibt. Ich wandte hiebei stets Hydrazinsulfat mit großem Erfolge an.

II. Analytische Methoden.

Die quantitative Analyse für alle Platinmetalle ist relativ einfach. Die Verbindungen dieser Metalle werden beim Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert, wobei allerdings zu bedenken ist, daß die Metalle Wasserstoff zu absorbieren vermögen.

Durch die von Rosenheim und Sasserath[1]) eingeführte Benützung des Goochtiegels ist die Analyse der Osmiumverbindungen, die früher mit großer Schwierigkeit verknüpft war, wegen der außerordentlichen Oxydierbarkeit des Metalls, sehr vereinfacht.

1) Z. anorg. Chem. 21, 125.

Nur ist die Bestimmung des Wasserstoffs in einer Osmium enthaltenden organischen Substanz ein ungelöstes Problem.

Im wesentlichen verfuhr ich nach folgender Methode:

Ich gab die Substanz in ein vorher zur Gewichtskonstanz geglühtes und gewogenes Schiffchen aus echtem Meißner Porzellan und brachte es in ein Rohr aus schwerschmelzbarem Glase. An diese Röhre schlossen sich die Reinigungsgefäße der Wasserstoff- und Kohlensäureapparate an, die durch eine mit zwei Glashähnen versehene Gabelröhre miteinander verbunden waren. Es wurde zunächst die Luft im Apparat durch sauerstoffreies Kohlendioxyd verdrängt, um eine Oxydation von vornherein auszuschließen. Die Verdrängung der Luft durch Kohlensäure ist vor dem Einleiten von Wasserstoff unbedingt erforderlich, da fein verteiltes Osmium durch seine katalytische Wirkung Knallgas-Explosionen erzeugen kann.

Nachdem die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war, wurde ein langsamer Wasserstoffstrom durch die Röhre geschickt und der Gasstrom nach seinem Eintritt in die Röhre erhitzt. Der heiße Gasstrom, der auf diese Weise über die Substanz strich, griff letztere schwach an. Man arbeitete anfangs stets mit der kleinen Flamme eines Mikrobrenners. Allmählich rückte man dann näher an das Schiffchen heran. Dies erwies sich als sehr vorteilhaft, da beim schnelleren Erwärmen leicht kleinste Teilchen aus dem Schiffchen springen und so Analysenfehler verursachen würden. Wurden unter Einhaltung all dieser Vorsichtsmaßregeln die Analysen der Salze ausgeführt, so schwärzte sich die Substanz nach und nach und fing wohl auch zu schmelzen an.

Das Schmelzen findet manchmal so energisch statt, daß kleine Partikelchen an die Wand des Schiffchens geschleudert werden. Am anderen Ende der Röhre entwich der überschüssige Wasserstoff, die sich bildende Salzsäure und die übrigen sich bildenden flüchtigen Produkte. Mit der vollen Flamme eines Schwalbenschwanzbrenners wurde dann noch erhitzt, um die letzten Anteile flüchtiger Substanz zu vertreiben und das Analysenprodukt vollständig zu zersetzen. Ich ließ dann im Kohlensäurestrome erkalten und brachte das im Schiffchen befindliche Metall zur Wägung.

Das Osmium blieb hierbei als blättchenförmige, metallglänzende Masse zurück. Die Stickstoffbestimmung wurde in bekannter Weise nach der Methode von Dumas ausgeführt.

III. Hexachloroosmeate.

Diese Salze fallen infolge ihrer schwereren Löslichkeit wie das Natriumhexachloroosmeat beim Zusammenbringen dieser Lösung mit den Chloriden organischer Basen aus [1]). Sie werden als kristallinische, honiggelb—gelbrote bis orangerote, hellrote und rubinrote Niederschläge erhalten. Die Salze wurden, wo es angängig war, mit Wasser oder verdünnter Salzsäure gewaschen und zur Reinigung wiederholt umkristallisiert. Hierbei wurden mit Leichtigkeit oft wunderschön ausgebildete Kristalle aus der Mutterlauge erhalten; nur bei einigen verursachte die Züchtung größerer Kristallindividuen einige Schwierig-

1) Die Chloridlösungen wurden immer kurz vor der Verwendung aus der betreffenden reinen Base und Salzsäure frisch bereitet.

keiten. Doch kristallisieren die Salze im allgemeinen sehr gut[1]). Es wurden meist rhombische neben monoklinen Kristallen beobachtet, die fast alle durch mehr oder minder starken Pleochroismus ausgezeichnet sind. Fast alle Salze haben die Eigenschaft, im frisch gefällten Zustande eine viel hellere Farbe zu besitzen, wie die der Mutterlauge entstammenden Kristalle der betreffenden Verbindung. In heißem Wasser sind sie mit Ausnahme von α-Naphtylammoniumhexachloroosmeat alle löslich. Doch zersetzen sich wässrige Lösungen sehr bald; nur die salzsauren Lösungen sind auch beim Kochen beständig. Was die Löslichkeit der Salze in den übrigen zur Anwendung gebrachten Lösungsmitteln anlangt, so verweise ich auf die am Schlusse angeführte Tabelle, in der die Löslichkeitsverhältnisse übersichtlich geordnet sind.

Die Kristalle wurden an der Luft, auf Filtrierpapier und mit Trichtern bedeckt, getrocknet.

1. Aniliniumhexachloroosmeat, $[C_6H_5.NH_3]_2OsCl_6$.

Bringt man die Lösungen der Komponenten zusammen, so scheidet sich sofort ein schimmernder kristallinischer Niederschlag ab, den man mehrmals aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert. Man erhält bräunlichrote Blättchen, die sich in kaltem Wasser

1) Diese Tatsache ergab sich auch bei den von K. Maisch dargestellten Hexachloroosmeaten [Inaugural-Dissertation, Erlangen 1909]. Auf Grund des Vergleichs mit den analogen Platin- und Iridiumverbindungen, die ebenfalls im Erlanger Laboratorium neu dargestellt worden sind, kann man den Osmiumsalzen ein viel größeres Kristallisationsvermögen, wie den korrespondierenden Platin- und Iridiumverbindungen zusprechen.

und in verdünnter Salzsäure ziemlich leicht, in warmem Wasser leicht, in Alkohol schwer lösen. Die Mutterlauge scheidet nach längerem Stehen noch dünne, etwas heller gefärbte Blättchen ab. Es sind sowohl sehr stumpfe als auch sehr steile Pyramiden zu beobachten. Die Kristalle besitzen Glasglanz und gehören dem rhombischen Systeme an.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0,0496 g Sbst.: 0,0159 g Os.
0,0532 g Sbst.: 0,0172 g Os.

$C_{12}H_{16}N_2OsCl_6$. Ber. Os: 32,26 %. Gef. Os.: 32,05 %, 32,33 %.

2. Methylaniliniumhexachloroosmeat, $[C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot CH_3]_2OsCl_6$.

Scheidet sich beim Zusammenbringen der gelösten Komponenten sofort als prächtig roter kristallinischer Niederschlag aus, der durch Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure gereinigt wird.

Man erhält prächtig braunrote Prismen, aus der Mutterlauge beim langsamen Verdunsten gelbrote Kristalle, die in Wasser von gewöhnlicher und von erhöhter Temperatur und in verdünnter Salzsäure leicht löslich, in Alkohol sehr schwer löslich sind.

Die Kristalle sind prismatisch ausgebildet und vielfach nach Domenflächen verwachsene Gebilde. Sie zeigen unter gekreuzten Nicols schiefe Auslöschung (von 21° im stumpfen Winkel β gemessen) und Pleochroismus. c = gelbrot; a = braunrot; a = b.

Die Mutterlaugenkristalle besitzen diamantartigen Glanz und gehören dem monoklinen Systeme an.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,0705 g Sbst.: 0,0218 g Os.
0,0543 g Sbst.: 0,0166 g Os.

$C_{14}H_{20}N_2OsCl_6$. Ber. Os: 30,80 %. Gef. Os: 30,92 %, 30,57 %.

3. o-Toluidiniumhexachloroosmeat, $[C_6H_4(CH_3).NH_3]_2OsCl_6$.

Natriumhexachloroosmeat in salzsaurer Lösung mit o-Toluidiniumchlorid versetzt scheidet sofort ein Haufwerk von kleinen, zu Büscheln vereinigten, orangefarbenenen Nädelchen ab. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit etwas Wasser ausgewaschen und wiederholt aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert.

In reinem Zustande kristallisiert das Chlorosalz beim schnellen Abkühlen der salzsauren Lösung in Form eines verfilzten, regellosen Haufwerks von orangefarbenen Nadeln, beim langsamen Verdunsten der Lösung (im evakuierten Exsikkator) dagegen in schönen braun- bis gelbroten Nadeln und Spießen, die bisweilen bündelartig verwachsen sind. In Wasser, verdünnter Salzsäure und in Alkohol leicht löslich.

Rhombisch. Die Kristalle besitzen stark diamantartigen Glasglanz und sind stark pleochroitisch. c = braunrot; a = gelbrot; a = b. Querabsonderung nach der Basis [0P]. Es zeigten sich basisches Pinakoid [0P] und Prismen [∞P, P$\breve{\infty}$, P$\bar{\infty}$].

Die Analyse lieferte für Stickstoff folgenden Wert:
0, 1468 g Sbst.: 6,8 ccm N (23°; 736 mm).
$C_{14}H_{20}N_2OsCl_6$. Ber. N: 4,52 %. Gef. N: 5,17 %.

4. m-Toluidiniumhexachloroosmeat, $[C_6H_4(CH_3).NH_3]_2OsCl_6$.

Bildet sich beim Vermischen der gelösten Komponenten sofort als prächtig hellmennigroter Niederschlag, den man aus nicht zu verdünnter Salzsäure umkristallisiert, mit wenig Wasser wäscht und an der Luft trocknet.

Es konnten beim langsamen Verdunsten der salzsauren Lösung feine bräunlichrote Nädelchen erhalten

werden, die bisweilen zu dreien oder vieren bündelartig verwachsen waren.

Sie sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, werden aber von verdünnter Salzsäure im Gegensatze zu der vorher beschriebenen Verbindung verhältnismäßig schwer aufgenommen.

Nach der kristallographischen Untersuchung sind es Viellinge nach der Protopyramide [P]. An den rhombischen Nadeln konnten terminale Endigungen nicht beobachtet werden. Sie zeigten matten Glasglanz und rauhe Oberfläche; schwacher Pleochroismus war zu konstatieren. c = c, Achsenfarben: c = bräunlichrot; a = bräunlichrot mit gelblichem Ton; a = b.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

0,1203 g Sbst.: 0,0370 g Os.
0,1151 g Sbst.: 0,0353 g Os.

$C_{14}H_{20}N_2OsCl_6$. Ber. Os: 30,80%. Gef. Os: 30,75%, 30,67%.

5. p-Toluidiniumhexachloroosmeat, $[C_6H_4(CH_3).NH_3]_2OsCl_6$.

Wenn man die beiden Komponenten zusammen bringt, scheidet sich sofort ein kristallinischer, schimmernder Niederschlag ab, der durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Salzsäure gereinigt wurde. Das Chlorosalz bildet gelblichrote, dünne Blättchen, die in kaltem Wasser und in verdünnter Salzsäure relativ schwer löslich sind und auch von Alkohol erst beim Erwärmen aufgenommmen werden.

Rhombische dünne, unelastische Blättchen, die Glasglanz besitzen und sehr zerbrechlich sind. Die Blättchen verrieten schwachen Pleochroismus indem in der Richtung senkrecht zur c-Achse mehr Licht absorbiert wird.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,0713 g Sbst.: 0,0219 g Os.

0,0572 g Sbst.: 0,0177 g Os.

$C_{14}H_{20}N_2OsCl_6$. Ber. Os: 30,80%. Gef. Os: 30,72%, 30,94%.

6. Xylidinium- (1, 3, 4)-hexachloroosmeat, $[C_6H_3(CH_3)_2.NH_2]OsCl_6$.

Das Reaktionsprodukt scheidet sich in schönen spitzen Nadeln von hellroter Farbe aus und wird aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert.

Man erhielt lange, zahnstocherartige, rubinrote Kristalle, die bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol schwer löslich sind.

Rhombische Prismen, [∞ P, P $\bar{\infty}$], die zugleich in Richtung der Längsachse mit Parallelstreifung ausgezeichnet sind. Die Kristalle sind diamantglänzend und weisen starken Pleochroismus auf. c = c; Achsenfarben: c = intensivrot; a = gelb mit rötlichem Ton; a = b.

Erhalten wurden bei der Analyse folgende Resultate:

0.0513 g Sbst.: 0,0149 g Os.

0,0716 g Sbst.: 0,0211 g Os.

$C_{16}H_{24}N_2OsCl_6$. Ber.Os: 29.47%. Gef. Os: 29,04%, 29,47%.

7. Xylidinium (1, 4, 5)-hexachloroosmeat, $[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_3]_2OsCl_6$.

Scheidet sich langsam in Gestalt feiner verfilzter Nädelchen ab, die man durch Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure reinigt.

Beim langsamen Verdunsten der Salzsäurelösung scheiden sich lange, rote, rhombische Nadeln ab, die mit Prismen und pinakoidalen Flächen ausgestattet sind und in kaltem Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol leicht löslich sind. Es konnten sowohl Makro-

pinakoide [∞ P ∞] als auch Brachypinakoide [∞ P $\breve{\infty}$] in Kombination miteinander beobachtet werden. Die Kristalle zeigen dieselbe Farbe wie die des Xylidinium- (1, 3, 4)-hexachloroosmeats und besitzen ebenfalls Glasglanz und rauhe Oberfläche. Man beobachtet Pleochroismus. Achsenfarben: c = rot; a = b = gelblichrot.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

0,1252 g Sbst.: 0,0365 g Os.
0,0834 g Sbst.: 0,0245 g Os.

$C_{16}H_{24}N_2OsCl_6$. Ber. Os: 29,47%. Gef. Os: 29,15%, 29,37%.

8. Xylidinum- (1, 2, 4)-hexachloroosmeat, $[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_3]_2OsCl_6$

Bei der Vereinigung der gelösten Komponenten entsteht sofort ein honiggelber Niederschlag, der abfiltriert und aus verdünnter Salzsäure mehrmals umkristallisiert wird.

Die bei langsamem Verdunsten der salzsauren Lösung entstammenden, roten Kristalle sind Nadeln, an denen die pinakoidalen Flächen [∞ P $\breve{\infty}$, ∞ P ∞] besonders stark ausgebildet sind. Daneben sind auch Vertikalprismen [∞ P] vorhanden. Leicht löslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol.

Die roten Nadeln sind monoklin; sie zeigen sich als Verwachsungen nach dem Klinopinakoid [∞ P $\breve{\infty}$], besitzen matten Glasglanz und sind durch rauhe Oberfläche ausgezeichnet. Sie weisen unter gekreuzten Nicols eine Auslöschungsschiefe von 43° (stumpfer Winkel β) auf. Pleochroismus war kaum merklich; im durchfallenden Lichte gelbrot.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0,0769 g Sbst.: 0,0222 g Os.
0,1047 g Sbst.: 0,0307 g Os.

$C_{16}H_{24}N_2OsCl_6$. Ber. Os: 29,47%. Gef. Os: 28,87%, 29,32%.

9. Pyridiniumhexachloroosmeat, $[C_5H_5 \cdot NH]_2OsCl_6$.

Setzt man zur Lösung von Natriumhexachloroosmeat gelöstes Pyridiniumchlorid hinzu, so fällt sofort ein kristallinischer, schimmernder Niederschlag von orangeroter Farbe aus, den man durch Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure reinigt.

Man erhält rote Tafeln, leicht löslich in Wasser und in verdünnter Salzsäure, schwer löslich in Alkohol.

Die kristallographische Untersuchung ergab folgendes: Tafelig ausgebildete, rhombische Kristalle, die durch gute Spaltbarkeit nach der Basis (0P) ausgezeichnet sind. Sie zeigen matten Glasglanz und sind mit gelblichroter Farbe durchscheinend.

Bei den Analysen erhielt ich folgende Resultate:

0,1253 g Sbst.: 0,0425 g Os.
0,0837 g Sbst.: 0,0286 g Os.

$C_{10}H_{12}N_2OsCl_6$. Ber. Os: 33,86%. Gef. Os: 33,92%, 34,17%.

10. α-Picoliniumhexachloroosmeat, $[C_5H_4(CH_3) \cdot NH]_2OsCl_6$.

α-Picoliniumchlorid verursachte in der Lösung von Natriumhexachloroosmeat sofort einen schimmernden, kristallinischen Niederschlag von honiggelbem bis orangefarbenen Aussehen.

Das aus verdünnter Salzsäure umkristallisierte Produkt bildet gelblichrote Blättchen, die in Alkohol schwer löslich sind, von Wasser und verdünnter Salzsäure dagegen leicht aufgenommen werden.

Die Blättchen sind rhombisch, parallel verwachsen und durch Längsstreifung charakterisiert. Sie besitzen Glasglanz und lassen das Licht gelblich durch.

Bei der Analyse wurde folgendes gefunden:

0,1818 g Sbst.: 0,0590 g Os.

$C_{12}H_{16}N_2OsCl_6$. Ber. Os: 32,26%. Gef. Os: 32,45%.

11. Chinoliniumhexachloroosmeat, $[C_9H_7 \cdot NH]_2OsCl_6$.

Das Chlorosalz fällt sofort als flockiger gelber Niederschlag aus, wenn man zur konzentrierten, salzsauren Lösung von Natriumhexachloroosmeat eine Lösung von Chinoliniumchlorid fließen läßt.

Beim Umkristallisieren erhält man dünne, gelbrote Nadeln, die nach der kristallographischen Untersuchung dem monoklinen System angehören und eine Auslöschungsschiefe von 18° zeigen. Sie sind schwer löslich in kaltem Wasser, Salzsäure und Alkohol, in heißem Wasser dagegen leichter löslich. Die Kristalle sind durch flache Pyramiden und Domen abgestumpft, haben diamantartigen Glasglanz und zeigen schwachen Pleochroismus.

Achsenfarben: c = rot; a = gelblich; a = b.

Es wurden drei Analysen ausgeführt, die folgendes Resultat lieferten:

0,1231 g Sbst.: 0,0344 g Os.
0,1189 g Sbst.: 0,0336 g Os.
0,1289 g Sbst.: 0,0367 g Os.

$C_{18}H_{16}N_2OsCl_6$. Ber. Os: 28,76%. Gef. Os: 27,94%, 28,26%, 28,47%.

12. α-Naphtylammoniumhexachloroosmeat, $[C_{10}H_7 \cdot NH_3]_2OsCl_6$.

Beim Vermischen der gelösten Komponenten entsteht sofort ein schwärzlicher, kristallinischer Niederschlag, dessen Reinigung infolge seiner außerordentlichen Schwerlöslichkeit in Salzsäure große Schwierigkeiten bereitete. Es waren hiezu beträchtliche Mengen Salzsäure nötig.

Unter dem Mikroskop zeigten sich braunschwarze, zahnstocherartige Nädelchen, die sternförmig aggre-

giert sind. Sie sind in Wasser auch in der Wärme sehr schwer löslich; ebenso verhalten sie sich, wie gesagt, gegen verdünnte Salzsäure. Alkohol hat ein größeres Lösungsvermögen.

Die Kristalle gehören dem rhombischen System an und besitzen Metallglanz, sowie Pleochroismus.

Achsenfarben: c = rot; a = braunschwarz; a = b.

Drei Analysen lieferten folgendes Resultat:

0,1419 g Sbst.: 0,0374 g Os.
0,0884 g Sbst.: 0,0233 g Os.
0,0857 g Sbst.: 0,0236 g Os.

$C_{20}H_{20}N_2OsCl_6$. Ber. Os: 27,60%. Gef. Os: 26,35%, 26,36%, 27,54%.

13. β-Naphtylammoniumhexachloroosmeat, $[C_{10}H_7 \cdot NH_3]_2OsCl_6$.

Wird beim Vermischen der gelösten Komponenten in Form eines flockigen hellbraunroten Niederschlags erhalten. Man kristallisiert ihn aus verdünnter Salzsäure um, wozu man große Mengen dieses Lösungsmittels braucht. Infolge der Schwerlöslichkeit dieses Chlorosalzes war die Gewinnung der für die optische Untersuchung benötigten und günstigen Kristalle, wie bei dem α-Naphtylammoniumhexachloroosmeat mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft.

Es wurden bräunlichrote rhombische Blättchen erhalten, die von Prismen mit einem Prismenwinkel von 118° begrenzt sind. Sie besitzen matten Glasglanz und zeigen Pleochroismus.

Achsenfarben: c = gelb; a = gelblichrot; a = b.

Das Salz ist mit Ausnahme von heißem Wasser, von dem es ziemlich leicht aufgenommen wird, in den genannten anderen Lösungsmitteln unlöslich.

Drei Analysen wurden ausgeführt, die folgende Resultate lieferten:

0,0519 g Sbst.: 0,0137 g Os.
0,0153 g Sbst.: 0,0041 g Os.
0,0196 g Sbst.: 0,0053 g Os.

$C_{20}H_{20}N_2OsCl_6$. Ber. Os: 27,60%. Gef. Os: 26,40%, 26,80%, 27,67%.

14. Benzylammoniumhexachloroosmeat, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_3]_2OsCl_6$.

Natriumhexachloroosmeat mit einer siedend heißen Lösung von Benzylammoniumchlorid umgesetzt, scheidet sofort einen zitronengelben Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen zusammenballt und eine dunkelorangerote Farbe annimmt. Benutzt man kalte Lösungen, so fallen erst nach einiger Zeit glitzernde Blättchen aus. Das Salz wurde, wie alle übrigen, aus Salzsäure umkristallisiert; wieder mußte man wegen der außerordentlich großen Schwerlöslichkeit viel Salzsäure verwenden.

Beim langsamen Verdunsten werden dunkelbraunrote Täfelchen erhalten, die rhombischen Querschnitt haben und dem monoklinen Systeme angehören. Sie sind glasglänzend, in Wasser und Alkohol leicht, in verdünnter Salzsäure, wie erwähnt, recht schwer löslich. In Kombination treten auf vordere und hintere Pyramide, Prismenfläche mit dem Klinopinakoid [+P, —P, ∞P, ∞P∞].

Die Analyse lieferte folgendes Ergebnis:

0,0362 g Sbst: 0,0111 g Os.

$C_{14}H_{20}N_2OsCl_6$. Ber. Os: 30,80%. Gef. Os: 30,66%.

In nachfolgender Tabelle habe ich die von mir dargestellten Salze mit ihren wichtigsten Eigenschaften übersichtlich geordnet.

Tabellarische Uebersicht über die dargestellten Hexachloroosmeate.

Nr.	Name	Formel	Farbe	System	Kristallform	Glanz und Oberfläche	Löslichkeitsverhältnisse in				Bemerkungen
							kaltem Wasser	heißem Wasser	Salzsäure	Alkohol	
1.	Aniliniumhexachloroosmeat	$[C_6H_5 \cdot NH_3]_2OsCl_6$	bräunlichrot	rhombisch	dünne Blättchen	Glasglanz	löslich			schwer löslich	—
2.	Methylaniliniumhexachloroosmeat	$[C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot NH_2]_2OsCl_6$	braunrot	monoklin	Prismen	diamantartiger Glasglanz			löslich		Pleochroismus, schiefe Auslöschung 21°
3.	o-Toluidiniumhexachloroosmeat	$[C_6H_4(CH_3) \cdot NH_3]_2OsCl_6$	braun bis gelbrot	rhombisch	Nadeln und Spieße	diamantartiger Glasglanz	leicht löslich			sehr leicht löslich	starker Pleochroismus
4.	m-Toluidiniumhexachloroosmeat	$[C_6H_4(CH_3) \cdot NH_3]_2OsCl_6$	bräunlichrot	rhombisch	feine Nädelchen	matter Glasglanz, rauhe Oberfläche				leicht löslich	schwacher Pleochroismus
5.	p-Toluidiniumhexachloroosmeat	$[C_6H_4(CH_3) \cdot NH_3]_2OsCl_6$	gelblichrot	rhombisch	dünne Blättchen	Glasglanz			schwer löslich	löslich	schwacher Pleochroismus
6.	Xylidiniumhexachloroosmeat-(1, 3, 4)	$[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_3]_2OsCl_6$	rubinrot	rhombisch	Prismen	Diamantglanz	schwer löslich	leicht löslich		schwer löslich	starker Pleochroismus
7.	Xylidiniumhexachloroosmeat-(1, 4, 5)	$[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_3]_2OsCl_6$	rubinrot	rhombisch	lange Nadeln	Glasglanz, rauhe Oberfläche					Pleochroismus
8.	Xylidiniumhexachloroosmeat-(1, 2, 4)	$[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_2]_2OsCl_6$	rot	monoklin	Nadeln	matter Glasglas, rauhe Oberfläche	leicht löslich		löslich	löslich	schiefe Auslöschung 43°
9.	Pyridiniumhexachloroosmeat	$[C_5H_5 \cdot NH]_2OsCl_6$	rot	rhombisch	Tafeln	matter Glasglanz					—
10.	α-Picoliniumhexachloroosmeat	$[C_5H_4 \cdot CH_3 \cdot NH]_2OsCl_6$	gelblichrot	rhombisch	Blättchen	Glasglanz			leicht löslich	schwer löslich	Pleochroismus kaum merklich
11.	Chinoliniumhexachloroosmeat	$[C_9H_7 \cdot NH]_2OsCl_6$	gelbrot	monoklin	Nädelchen	diamantartiger Glasglanz					schwach. Pleochroismus, Auslöschungsschiefe 18°
12.	α-Naphtylammoniumhexachloroosmeat	$[C_{10}H_7 \cdot NH_3]_2OsCl_6$	braunschwarz	rhombisch	zahnstocherartige Nädelchen	Metallglanz	schwer löslich	etwas löslich		löslich	Pleochroismus
13.	β-Naphtylammoniumhexachloroosmeat	$[C_{10}H_7 \cdot NH_3]_2OsCl_6$	bräunlichrot	rhombisch	Blättchen	matter Glasglanz		löslich	schwer löslich	schwer löslich	Pleochroismus
14.	Benzylammoniumhexachloroosmeat	$[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_3]_2OsCl_6$	dunkelbraunrot	monoklin	Täfelchen	Glasglanz	leicht löslich	sehr leicht löslich		leicht löslich	-

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. A. Gutbier

für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir zuteil gewordene große Hilfe meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Paul Walbinger, evangelisch-lutherischen Glaubens und bayerischer Staatsangehörigkeit, wurde am 5. Dezember 1888 zu Zirndorf geboren als der Sohn des Silberbelegers Thomas Walbinger und seiner Ehefrau Katharina geb. Mangold.

Nach dem Besuch der Volks- und Realschule in Fürth, wohin meine Eltern im Frühjahr 1889 ihren Wohnsitz verlegten, trat ich im Jahre 1905 in die Industrieschule Nürnberg über. Letztere absolvierte ich im Jahre 1907 und widmete mich an der Universität Erlangen dem Studium der Chemie und Naturwissenschaften. In meinem vierten Semester erwarb ich mir das Reifezeugnis der K. Kreisoberrealschule in Kaiserslautern. Im Oktober 1910 bestand ich das Lehramtsexamen für Chemie in München.